Derivate der niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

FRIEDRICH ERFURT

AUS

STRAUPITZ BEI HIRSCHBERG

IN SCHLESIEN.

ACAD. LUDW. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner.

Universitätsbuchhandlung.

1909.

Dekan:

Prof. Dr. Neumann.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Derivate der niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs.

Das höchste Oxyd des Schwefelwasserstoffs ist die Schwefelsäure H_2SO_4, das nächst niedere Oxyd die schweflige Säure H_2SO_3. Auf diese folgt H_2SO_2, die Sulfoxylsäure, welche zwar weder in Freiheit noch in Gestalt eines Salzes isoliert worden ist, indessen kombiniert mit schwefliger Säure im Hydrosulfit enthalten sein dürfte. Das niederste Oxyd des Schwefelwasserstoffs müßte der Formel H_2SO entsprechen. Ein Stoff dieser Zusammensetzung oder ein anorganisches Salz dieser hypothetischen Verbindung ist bisher noch nicht isoliert und auch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Dagegen sind organische Verbindungen, die sich vom H_2SO ableiten, bekannt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Fromm habe ich es nun unternommen, in vorliegender Arbeit einige Abkömmlinge der niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs zu untersuchen.

Derivate des hypothetischen H_2SO.

Vom hypothetischen H_2SO leiten sich die längst bekannten Sulfoxyde $R \cdot SO \cdot R$ ab. Ob Alkyl- oder Arylderivate von der allgemeinen Formel $R \cdot SOH$ existieren oder nicht, ist vorläufig ein noch strittiger Punkt. Jedenfalls ist es bisher nicht gelungen, eine Verbindung dieser Zusammensetzung zu isolieren.

Benzylsulfoxyd und α-Oxybenzylsulfid.

Benzylsulfoxyd erhält man nach Märker[1] durch Oxydation von Benzylsulfid mit Salpetersäure.

$$C_7H_7 \cdot S \cdot C_7H_7 + O = C_7H_7 \cdot SO \cdot C_7H_7.$$

Diese Darstellungsmethode läßt kaum einen Zweifel an der Konstitution des Benzylsulfoxyds zu. Jedes Bedenken an seiner Formel muß aber weichen, angesichts der Beobachtung von Otto und Lüders, nach welcher Benzylsulfoxyd durch Eisen und Salzsäure glatt wieder zu Benzylsulfid reduziert werden kann.

$$C_7H_7 \cdot SO \cdot C_7H_7 + H_2 = C_7H_7 \cdot S \cdot C_7H_7 + H_2O.$$

Diese wichtige Beobachtung von Otto und Lüders ist von Fromm und Achert[2] kontrolliert und bestätigt worden; auch mit Zink und Salzsäure wird das Benzylsulfoxyd in Benzylsulfid zurückverwandelt. Dabei entsteht auch keine Spur Benzylmerkaptan.

Daß dennoch Bedenken gegen diese Konstitutionsformel auftauchen konnten, lag daran, daß Fromm und Achert[3] beim Erhitzen des Benzylsulfoxyds auf 210° einen Zerfall desselben in schweflige Säure, Toluol, Benzyldisulfid und Benzaldehyd beobachteten. Insbesondere das Auftreten des letztgenannten Spaltungsproduktes, nämlich des Benzaldehyds, ist geeignet Aufsehen zu erregen, da nicht ohne weiteres einzusehen ist, auf welche Weise der Sauerstoff, der im Benzylsulfoxyd zweifellos an Schwefel gekettet ist, bei der Spaltung an den Kohlenstoff gelangen mochte.

Immerhin verläuft die von Fromm und Achert beobachtete Spaltung bei einer recht hohen Temperatur, bei welcher Wanderungen und Umlagerungen wohl nicht ausgeschlossen sein dürften. Nun hat aber Smythe[4]

[1] Annalen der Chemie 136, 89.
[2] Berichte 36, 545.
[3] Berichte 36, 544.
[4] Journal of the chemical society 1909, 349.

in neuester Zeit gefunden, daß Benzylsulfoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäuregas in einer ganz komplizierten Art zerlegt wird. Auch dieser Autor fand Benzaldehyd unter den Spaltungsprodukten neben Benzylchlorid, Benzylmerkaptan, Benzyldisulfid, Benzylsulfid, Benzyldisulfoxyd und dem Benzylmerkaptal des Benzaldehyds. Wenn nun auch einige der von Smythe beobachteten Spaltungsprodukte, wie das Benzyldisulfoxyd und das Benzylmerkaptal des Benzaldehyds, vielleicht auch das Benzylsulfid, ihre Existenz sekundären Reaktionen verdanken dürften, so ist doch die Zahl der primären Spaltungsprodukte immer noch eine beträchtliche und das Auftreten von Benzaldehyd unter ihnen eine auffallende Erscheinung.

Die Schwierigkeit, eine solche Spaltung zu erklären, hat Smythe insofern glücklich zu lösen verstanden, als er angenommen hat, daß das Benzylsulfoxyd bei der Behandlung mit Salzsäuregas, vielleicht auch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, in verschiedenen tautomeren Formen zu reagieren vermag. Das Zustandekommen der tautomeren Formen stellt sich Smythe folgendermaßen vor:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$\rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot SH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

$$\rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH : SOH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$\rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

$$\rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Die Endglieder der Umwandlungsreihe, welche Smythe durch Anlagerung und Abspaltung von Wasser konstruiert, sind Benzylsulfoxyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und α-Oxybenzylsulfid $C_6H_5 \cdot CH\langle^{OH}_{S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$. Dem-

nach würde die Tautomerie, welche Smythe annimmt, zuletzt darauf hinauskommen, daß der Sauerstoff vom Schwefel an den Kohlenstoff wandert.

Gegen diese Auffassung erhebt R. Pummerer[1] Einspruch, „da sie in beträchtlichem Gegensatz zur heutigen Kenntnis derartiger Probleme stände". Auch er nimmt indessen an, daß die Sulfoxyde in tautomeren Formen reagieren können, nur kommt er durch seine Beobachtungen zu einer anderen Auffassung über die Art der Desmotropie, von welcher nachher die Rede sein soll.

Beiden Forschern sind augenscheinlich eine Reihe Beobachtungen von Baumann, Bongartz und Fromm[2] entgangen, die es ermöglichen, auf experimentellem Wege direkt festzustellen, ob Benzylsulfoxyd und α-Oxybenzylsulfid zu einander im Verhältnis der Tautomerie stehen.

Nach diesen Beobachtungen bilden Aldehyde (und α-Ketosäuren) mit Merkaptanen (oder Schwefelwasserstoff) Additionsprodukte, Ketone und β-Ketosäuren aber nicht. Diese Additionen verlaufen nach der folgenden Gleichung:

$$R \cdot CHO + R^1 \cdot SH = R \cdot CH\begin{matrix} OH \\ SR^1 \end{matrix}.$$

Alle Carbonylverbindungen, also Aldehyde wie Ketone, können sich übrigens mit Merkaptanen kondensieren. Die Kondensation geschieht aber nur unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel und verläuft nach den folgenden Gleichungen:

$$R \cdot CHO + 2R^1 \cdot SH = R \cdot CH \cdot (SR^1)_2 + H_2O,$$
$$R_2CO + 2R^1 \cdot SH = R_2C \cdot (SR^1)_2 + H_2O.$$

Nach diesen Wahrnehmungen müßte es möglich sein, α-Oxybenzylsulfid durch Addition von Benzylmer-

[1] Berichte 42, 2282.

[2] Berichte 18, 263 und 883; 19, 1787; Annalen der Chemie 253, 139.

kaptan an Benzaldehyd in Abwesenheit jeglichen Kondensationsmittels zu erhalten. War α-Oxybenzylsulfid lediglich die tautomere Form des Benzylsulfoxyds, so müßte das auf dem neuen Wege zu erhaltende Produkt entweder mit Benzylsulfoxyd identisch sein, oder doch leicht in dasselbe übergehen.

100 M-M. (10 · 6 g) frisch destillierter Benzaldehyd und 100 M-M. (12 · 4 g) frisch dargestelltes und destilliertes Benzylmerkaptan, beide säurefrei, wurden in einem Kolben zusammengegossen. Es trat nach kurzer Zeit eine Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, während sich die Flüssigkeit schwach trübte. Man kühlte darauf in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz ab, wobei sich nach längerem Stehen ein Kristallbrei abschied. Da die Kristalle in Ligroin unlöslich waren, wurde das Ganze mit Ligroin versetzt, an der Saugpumpe abfiltriert und mehrmals mit demselben Mittel nachgewaschen. Man erhielt so lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 43°, die in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich waren. Das Produkt ist vollständig rein und wurde nach kurzem Stehen im Vakuumexsikkator analysiert.

$C_{14}H_{14}SO$.

I. 0,0924 g Sbst. : 0,2486 g CO_2; 0,0586 g H_2O.
II. 0,0810 g Sbst. : 0,2171 g CO_2; 0,0450 g H_2O.
0,1318 g Sbst. : 0,1370 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	= 168	73,04 %	73,38 %; 73,10 %
H_{14}	= 14	6,09 %	7,09 %; 6,21 %
S	= 32	13,91 %	14,26 %.
O	= 16		
	230		

Aus der Analyse geht zweifellos hervor, daß wir das erwartete α-Oxybenzylsulfid vor uns haben.

Dieser Stoff schmilzt rund 90° niedriger als Benzylsulfoxyd und geht keineswegs in dieses über. Die Reaktionen dieses Stoffes sind auch durchaus verschieden von denen des Benzylsulfoxyds. Während Benzylsulfoxyd eine recht beständige Verbindung ist, ist das α-Oxybenzylsulfid außerordentlich unbeständig. Man kann es zwar in kaltem Benzol lösen und mit Ligroin aus dieser Lösung unverändert wieder ausfällen. Erwärmt man aber das Benzol auch nur schwach, um das Sulfid in Lösung zu bringen, so erhält man aus dieser Lösung nunmehr das bekannte Benzylmerkaptal des Benzaldehyds.[1]

$$2\ C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}OH\\ S \cdot C_7H_7\end{matrix} = C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}S \cdot C_7H_7\\ S \cdot C_7H_7\end{matrix} + C_6H_5 \cdot CHO + H_2O.$$

Das α-Oxybenzylsulfid zeigt auch in trockenem Zustande einen starken Geruch nach Benzylmerkaptan — Benzylsulfoxyd ist durchaus geruchlos — und zersetzt sich langsam an der Luft. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur verflüssigt es sich, nach weiteren zwei Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit lange farblose rhomboëdrische Kristalle von Benzaldehydbenzylmerkaptal ab.

Benzylsulfoxyd (übrigens auch das Merkaptal) ist gegen Alkalien durchaus beständig, α-Oxybenzylsulfid zerfällt mit Alkalien augenblicklich:

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}OH\\ S \cdot C_7H_7\end{matrix} + NaOH = C_6H_5 \cdot CHO + C_7H_7 \cdot S\,Na + H_2O.$$

[1] Dies Benzaldehydbenzylmerkaptal schmilzt bei 61°. Smythe (Journal of the chemial society 1909, 352) hat bereits bemerkt, daß sein Schmelzpunkt bei 61° und nicht, wie Fromm und Junius (Berichte 28, 1111) angaben, bei 64° liegt. Daß hier das erwähnte Merkaptal vorliegt, ließ sich ferner leicht dadurch zeigen, daß man es mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu dem bereits bekannten Benzylidendibenzylsulfon vom Schmelzpunkt 213° oxydierte.

Beim Übergießen mit kalter Natronlauge verflüssigt es sich sogleich und wird teilweise gelöst. Der Geruch des Benzylmerkaptans tritt zurück und der des Benzaldehyds tritt dafür in den Vordergrund. Zum genauen Nachweis wurde der Benzaldehyd mit Äther aufgenommen und aus der ätherischen Lösung in Gestalt von Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 155° gewonnen. In der mit Äther erschöpften alkalischen Lösung kann man das Benzylmerkaptan leicht nachweisen, indem man es durch Ferricyankalium in Benzyldisulfid vom Schmelzpunkt 71° überführt. Gegen Ammoniak ist α-Oxybenzylsulfid beständig, auch hält es sich im Eisschrank in verschlossener Flasche einige Wochen lang. Dagegen ist dieser Stoff zu unbeständig, als daß es gelungen wäre, seine Hydroxylgruppe mit Benzoylchlorid und Pyridin oder Phenylisocyanat nachzuweisen.

Aus alledem erhellt, daß α-Oxybenzylsulfid eine neue Verbindung ist, welche in keiner Weise mit Benzylsulfoxyd identisch ist und auch bei keiner ihrer Umwandlungen Benzylsulfoxyd liefert. Demnach ist die Ansicht von Smythe, nach welcher das α-Oxybenzylsulfid eine tautomere Form des Benzylsulfoxyds sein sollte, durchaus zu verwerfen. Das schließt nicht aus, daß man der gleichfalls von Smythe ausgesprochenen Ansicht beipflichtet, nach welcher das Benzylsulfoxyd in verschiedenen tautomeren Formen reagieren soll. Man wird sich hier wohl den Ansichten von R. Pummerer anschließen können, welcher auf Grund der Spaltungsprodukte, die er bei der Spaltung der Phenylsulfoxyessigsäure mit Salzsäuregas erhalten hat, eine Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff an den Sauerstoff annimmt.

$$C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot \underset{Cl}{\overset{OH}{S}} \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot \underset{Cl}{S} : CH \cdot COOH.$$

Überträgt man diese Ansichten auf das Benzylsulfoxyd, so würden die beiden tautomeren Formen die folgenden sein:

$$C_6H_5 . CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \text{ und}$$
$$C_6H_5 \cdot CH : S(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Die zweite tautomere Form dürfte basischer Natur sein und die von Pummerer beobachtete Aufnahme von Salzsäure erklären.

Spaltung des Benzylthiosulfats durch Alkali.

Während nach Bunte[1] das Äthylthiosulfat durch verdünnte Säuren in Schwefelsäure und Merkaptan zerlegt wird, beobachtete A. Gutmann[2], daß dieses Estersalz durch Alkali in alkoholischer Lösung in einer anderen Richtung aufgespalten wird. Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung scheidet sich bei dem von Gutmann angestellten Versuch schwefligsaures Natrium ab, während die abfiltrierte Lösung nach den Angaben desselben Autors oxydierende Eigenschaften gegenüber einer Reihe von Reagentien besitzt. Gutmann hat versucht, die Reaktion derartig zu erklären, daß das Äthylthiosulfat durch Alkali in schwefligsaures Natron und Thioäthylperoxyd zerfällt,

$$S_2O_3NaC_2H_5 + NaOH = Na_2SO_3 + C_2H_5 \cdot SOH,$$

daß ferner das Thioäthylperoxyd diejenige Substanz sei, welche die oxydierenden Eigenschaften besitzt und welche bei der Oxydation zu Merkaptan reduziert wird:

$$C_2H_5 \cdot SOH = C_2H_5 \cdot SH + O.$$

Auf Grund von Versuchen, welche sowohl mit Äthylthiosulfat als auch mit Benzylthiosulfat durchgeführt

[1] Berichte 7, 646. [1874.]
[2] Berichte 41, 2818.

wurden, widersprechen T. S. Price und D. F. Twiß[1] den Auffassungen von Gutmann. Diese Autoren fanden, daß das eine Endprodukt der Reaktion nicht Äthylmerkaptan ist, wie Gutmann angibt, sondern Äthyldisulfid. Price und Twiß sind nun geneigt, die oxydierenden Eigenschaften der „Gutmannschen Lösung" der Gegenwart des Äthyldisulfids zuzuschreiben.

Inzwischen haben aber Fromm und Roesicke[2] gezeigt, daß man aus der „Gutmannschen Lösung" durch Benzylchlorid Benzyläthylsulfon erhält. Dieser Stoff kann aber nur entstehen, wenn in der „Gutmannschen Lösung" Äthylsulfinsäure enthalten ist oder gebildet wird.

Wenn in der Tat, wie Price und Twiß annehmen, das Äthyldisulfid das Oxydationsmittel sein sollte, dessen Gegenwart Gutmann wahrscheinlich gemacht hat, so ist es keineswegs einzusehen, daß das Äthyldisulfid sich selbst zum Teil zu Sulfinsäure oxydieren sollte. Immerhin zwingt der durch Price und Twiß geführte strikte Nachweis des Äthyldisulfids dazu, die Reaktionsgleichungen von Fromm und Roesicke etwas abzuändern; denn nunmehr sind als Produkte der alkalischen Spaltung des Äthylthiosulfats mit Sicherheit nachgewiesen schwefligsaures Natrium, Äthylsulfinsäure und Äthyldisulfid.

Ehe auf eine weitere Diskussion des Verlaufes der Alkalispaltung des Äthylthiosulfats eingegangen wird, möge der Verlauf der Alkalispaltung des Benzylthiosulfats betrachtet werden.

Auch Benzylthiosulfat zerfällt nach Price und Twiß durch Alkali unter Abspaltung von schwefligsaurem Natron. An organischen Spaltungsprodukten isolierten Price und Twiß Benzyldisulfid und Thio-

---

[1] Journal of the chemical society 1908, 1390.

[2] Berichte 41, 3405.

benzoësäure (oder Benzoësäure). Den Verlauf dieser Spaltung versuchen jene Autoren mit den folgenden Gleichungen zu erklären:

$$3\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S_2O_3Na + 3\,NaOH$$
$$= 3\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S^{\bullet} + 3\,Na_2SO_3 + 3\,HO^{\bullet};$$
$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S^{\bullet} = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_2;$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S^{\bullet} + 2\,HO^{\bullet} + NaOH$$
$$= C_6H_5 \cdot CO \cdot SNa + 3\,H_2O.$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß Price und Twiß nicht alle organischen Spaltungsprodukte des Benzylthiosulfats aufgefunden haben, wenn man folgendermaßen verfährt.

Man versetzt 10 g Benzylthiosulfat[1] in 10 ccm Wasser mit 6 g Ätznatron in 10 ccm Wasser. Die Lösung erwärmt sich und es scheidet sich sofort eine kristallisierte Substanz ab. Nach einiger Zeit saugt man ab. Der Filterrückstand besteht, wie bereits Price und Twiß angegeben haben, aus Benzyldisulfid vom Schmelzpunkt 71° und einer kleinen Menge anorganischer Substanz. Das stark alkalische Filtrat enthält Thiobenzoësäure (Benzoësäure), welche auch Price und Twiß nachgewiesen haben, enthält aber auch eine andere organische Säure, welche von jenen Autoren nicht bemerkt worden ist, nämlich Benzylsulfinsäure. Man kann diese beiden Säuren folgendermaßen nebeneinander nachweisen. Man versetzt das alkalische Filtrat mit 20 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 5 g Benzylchlorid und kocht zwei Stunden unter Rückfluß. Darauf wird das Produkt mit Wasserdampf destilliert, um überschüssiges Benzylchlorid zu entfernen, und der erkaltete Rückstand ausgeäthert. In den Äther geht Benzylsulfon vom Schmelzpunkt 149° über. Die ausgeätherte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert.

---

[1] Gazetta chimica Italiana 20, 24.

Aus dieser ätherischen Lösung erhält man Benzoësäure vom Schmelzpunkt 121°.

Das Benzylsulfon, welches sich beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge bildet, ist zweifellos aus Benzylsulfinsäure entstanden.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Na + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl = NaCl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Somit wird Benzylthiosulfat durch Natronlauge in schwefligsaures Natron, Benzyldisulfid, Thiobenzoësäure und Benzylsulfinsäure zerlegt.

Demnach treten bei allen Alkalispaltungen der Thiosulfate Reduktions- und Oxydationsprodukte auf. Als Reduktionsprodukte muß man wohl das schwefligsaure Natron Na_2SO_3 und die Alkyldisulfide R_2S_2 auffassen. Als Oxydationsprodukte würden Äthylsulfinsäure, Benzylsulfinsäure und Thiobenzoësäure zu betrachten sein.

Man könnte nun annehmen, daß diese Oxydationen und Reduktionen gleichzeitige Begleiterscheinungen der Spaltungen sind, und eine solche Annahme kommt auch wohl in den oben gegebenen Reaktionsgleichungen von Price und Twiß zum Ausdruck. Es ist indessen nicht recht einzusehen, warum eine einfache Verseifung eines Esters durch Alkali von Oxydations- und Reduktionserscheinungen begleitet sein soll.

Man kann andererseits mit Gutmann die Annahme machen, daß bei der Spaltung ein Oxydationsmittel entsteht, welches die ganze Reihe von Oxydationserscheinungen bewirkt. Dieses Oxydationsmittel kann nicht wohl Benzyldisulfid sein, wie Price und Twiß annehmen, denn erstens ist es äußerst unwahrscheinlich, daß Alkyldisulfid sich selbst zu Alkylsulfinsäure oxydiere, zweitens müßte, selbst wenn man diese Annahme macht, das Alkyldisulfid zum Teil reduziert werden und Merkaptan liefern, und endlich zeigt der Versuch, daß dies nicht der Fall ist.

Kocht man Benzyldisulfid mit Natronlauge und Benzylchlorid stundenlang unter Rückfluß, so ergibt die Aufarbeitung des Produktes, daß zwar ein kleiner Teil des Benzyldisulfids verschmiert ist, daß aber der größte Teil unverändert wiedergewonnen und durchaus kein Merkaptan gebildet wird. Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich aber mit den bereits von Fromm und Roesicke gemachten Annahmen glatt erklären. Nur sind die an jener Stelle gegebenen Gleichungen dahin abzuändern, daß als Reduktionsprodukte an Stelle der Merkaptane Disulfide auftreten.

Nach dieser Annahme zerfallen die Thiosulfate durch Alkali nach der folgenden Gleichung in Sulfite und Thioalkylperoxyde.

$$NaO \cdot SO_2 \cdot S \cdot R + NaOH = Na_2SO_3 + R \cdot SOH.$$

Die allerdings nicht isolierten Thioalkylperoxyde sind unbeständige Stoffe, welche allgemein in Disulfide und Sulfinsäuren zerfallen.

$$3R \cdot SOH = R \cdot SO_2H + R \cdot S \cdot S \cdot R + H_2O.$$

So entstehen Äthyl- und Benzyldisulfid, Äthyl- und Benzylsulfinsäure. Im besonderen Falle des Benzylthiosulfats kann statt der Benzylsulfinsäure auch Thiobenzoësäure gebildet werden:

$$3C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot SH + (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2 + 2H_2O.$$

Den Thioalkylperoxyden kann man mit Gutmann die oxydierenden Eigenschaften zuschreiben.

Verhalten von p-toluolthiosulfonsaurem Natrium gegen Natronlauge und Benzylchlorid.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf thiosulfonsaure Salze haben R. Otto und J. Tröger[1] die Be-

[1] Berichte 24, 491.

obachtung gemacht, daß sich die Lösung nach einigem Erwärmen gelb färbt und nur noch Sulfinsäure enthält. Diese Wahrnehmung wurde von A. Gutmann[1] als Ausgangspunkt einer Hypothese über das Zustandekommen der Färbung aufgegriffen. Auf Grund einer Reihe von Reaktionen, die er mit der gelben Lösung anstellte, kam er zu der Annahme, daß diese als wirksames Agens ein Natriumhydropersulfid NaOSH enthalte.

Gutmann formuliert die Spaltungsreaktionen folgendermaßen:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S_2O_2Na + NaOH$$
$$= CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na + NaOSH.$$

Eine ähnliche Gelbfärbung beobachtete dieser Autor bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Äthylnitrat. Er nimmt an, daß diese Spaltung nach den folgenden Gleichungen vor sich gehe:

$$NO_2 \cdot OC_2H_5 + KSH = NO_2 \cdot K + C_2H_5 \cdot OSH,$$
$$C_2H_5 \cdot OSH + KOH = C_2H_5 \cdot OH + KOSH.$$

Beide gelbe Lösungen geben nach Gutmann an gewisse Reagentien (Arsenit und Cyanid) Schwefel ab.

Den Betrachtungen von Gutmann dürfte ein prinzipieller Fehler innewohnen, der darin besteht, daß weder NaOSH noch C_2H_5OSH in diesen alkalischen Lösungen in freiem Zustande vorhanden sein können. Diese Stoffe sollten sich vielmehr in Gegenwart von viel Alkali in NaOSNa und C_2H_5OSNa umwandeln.

Folgt man aber den Betrachtungen von Gutmann, auch mit der eben angegebenen Abänderung, so sollte die gelbe Lösung, welche aus p-toluolthiosulfonsaurem Natrium und Ätznatron entsteht, die Verbindung Na_2SO enthalten, und es konnte möglich sein, diesen Stoff mit Hilfe von Benzylchlorid als Reagenz nachzuweisen, wenn

[1] Berichte 41, 3351.

es gelang, aus der Wechselwirkung dieser Stoffe Benzylsulfoxyd zu erhalten:

$$Na_2SO + 2C_7H_7Cl = 2NaCl + C_7H_7 \cdot SO \cdot C_7H_7.$$

In der Tat reagiert diese gelbe alkoholisch-alkalische Lösung mit Benzylchlorid leicht, schon bei 50° unter Entfärbung. Es war daher möglich, den Versuch vorsichtig so anzustellen, daß man die gelbe Farbe durch Kochen der alkalischen Thiosulfonatlösung mehrmals erzeugte und durch Benzylchlorid wieder zum Verschwinden brachte.

Das p-toluolthiosulfonsaure Natrium wurde nach Blomstrand[1] durch Eintragen von p-Toluolsulfochlorid in eine Natriumsulfhydratlösung erhalten[2].

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl + 2NaSH$$
$$= CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S_2O_2Na + H_2S + NaCl.$$

Aus den Mutterlaugen konnte man durch Aussalzen noch ziemlich erhebliche Mengen gewinnen.

25 g p-toluolthiosulfonsaures Natrium wurden mit 40 g Ätznatron in 300 ccm Wasser eben aufgekocht, wobei die gelbe Farbe auftrat, welche Gutmann beobachtet hat. Man dampfte die klare Lösung etwa auf die Hälfte ein und saugte nach dem Erkalten ab. Auf dem Filter blieb p-Toluolsulfinsäure. Es ist dies übrigens

---

[1] Berichte 3, 963.

[2] Durch Eintragen von p-Toluolsulfochlorid in eine konzentrierte Natriumsulfidlösung wurde nicht, wie Spring (Berichte 7, 1158) angibt, p-toluolthiosulfonsaures Natrium, sondern Toluolsulfinsäure erhalten.

$$C_7H_7SO_2Na + 2H_2O.$$

0,1612 g Sbst.: 0,1720 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 14,9%	14,7%.

Die Sulfinsäure bildet sich nach Gutmann aus p-Toluolthiosulfonsäure in der Wärme bei einem Überschuß von Natriumsulfid.

eine bequeme Methode, p-Toluolsulfinsäure darzustellen. Das Filtrat wurde darauf auf 50° erwärmt und eine alkoholische Lösung von Benzylchlorid zugetropft, bis die gelbe Farbe eben verschwand. Die farblose Lösung wurde sofort abgekühlt, ausgeäthert, vom Äther getrennt und abermals gekocht, wobei die gelbe Färbung wiederum auftrat, dann auf 50° abgekühlt und wie oben mit Benzylchlorid versetzt. Dieses Verfahren wurde noch zweimal wiederholt, bis nichts mehr in den Äther ging. Die ätherischen Auszüge wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei in dem wäßrigen Rückstand sich ein gelbes Öl am Boden sammelte, das nach dem Abkühlen erstarrte und nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 68° zeigte. Dieser Stoff ist Benzyldisulfid.

$C_{14}H_{14}S_2$.

0,1242 g Sbst : 0,2391 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	= 168		
H_{14}	= 14		
S_2	= 64	26,01 %	26,43 %.
	246		

Die alkalische Lösung, welche bis jetzt nur bei 50° mit Benzylchlorid behandelt worden ist, wurde nun mit Alkohol und Benzylchlorid vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand besteht aus einer wäßrigen Lösung und einem rötlichen Öl, das beim Erkalten erstarrt und aus p-Tolylbenzylsulfon besteht. Nach dem Umkristallisieren zeigt dieser Stoff den bekannten Schmelzpunkt 145°.

$C_{14}H_{14}SO_2$.

0,1080 g Sbst. : 0,1070 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	= 168		
H_{14}	= 14		
S	= 32	13,01 %	13,60 %.
O_2	= 32		
	246		

Das alkalische Filtrat wird in Eiswasser gekühlt und angesäuert. Hierbei scheiden sich Nadeln von p-Toluolsulfonsäure aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigt sie den richtigen Schmelzpunkt 92°. Sie wurde auch noch dadurch identifiziert, daß man sie mit Phosphorpentachlorid in das p-Toluolsulfochlorid vom Schmelzpunkt 69° überführte.

Die Spaltung des p-toluolthiosulfonsauren Natriums durch Alkali in Gegenwart von Benzylchlorid hat also ergeben: p-Toluolsulfinsäure, Benzyldisulfid, p-Tolylbenzylsulfon und p-Toluolsulfonsäure. Da das Tolylbenzylsulfon aus der p-Tolylsulfinsäure durch Benzylchlorid und Natronlauge gebildet wird, so könnte die Gleichung, nach welcher die gesamte Zersetzung verläuft, folgendermaßen lauten:

$$2\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S_2O_2Na + 2\,NaOH + 3\,C_7H_7 \cdot Cl$$
$$= (C_7H_7 \cdot S)_2 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$$
$$+ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na + 3\,NaCl + H_2O.$$

Da ferner Benzyldisulfid aus Benzylchlorid sehr leicht durch Na_2S_2 erzeugt wird, so könnte man annehmen, daß die Spaltung des p-toluolthiosulfonsauren Natriums durch Natronlauge folgendermaßen vor sich geht:

$$2\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SNa + 2\,NaOH$$
$$= Na_2S_2 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Na$$
$$+ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na + H_2O.$$

Auch bei dieser Alkalispaltung beobachtet man also das Auftreten eines Disulfids und einer Sulfinsäure als Reduktionsprodukte und das Auftreten einer Sulfon-

säure als Oxydationsprodukt. Auch hier wird wieder die Frage zu erörtern sein, ob diese Reduktion und Oxydation lediglich eine Begleiterscheinung der Spaltung ist, oder ob bei der Spaltung ein Zwischenprodukt entsteht, welches oxydierend wirkt.

Man kann auch hier ähnlich wie Gutmann annehmen, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft:

$$2R \cdot SO_2 \cdot SNa + 4NaOH = 2R \cdot SO_2Na + 2Na_2SO + 2H_2O,$$

$$R \cdot SO_2Na + 2Na_2SO + H_2O = R \cdot SO_3Na + Na_2S_2 + 2NaOH.$$

Bewiesen ist diese Theorie natürlich nicht. Nach den Ergebnissen des oben beschriebenen Versuchs kann der Stoff, welcher die Lösung gelb färbt, ebensogut Na_2S_2 oder Na_2SO sein. Diese Theorie würde lediglich eine Erklärung dafür bieten, daß bei der Spaltung des Thiosulfonats Oxydations- und Reduktionsprodukte nebeneinander entstehen.

Benzylester der p-Toluolthiosulfonsäure.

Zu Spaltungsreaktionen sollte der Benzylester der p-Toluolthiosulfonsäure dargestellt werden.

25 g p-toluolthiosulfonsaures Natrium wurden mit 15 g Benzylchlorid unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge vier Stunden an Rückfluß gekocht.

$$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot S_2O_2Na + C_7H_7Cl = H_3C \cdot C_6H_4 \cdot S_2O_2C_7H_7 + NaCl.$$

Das Produkt, welches man erhielt, schmolz auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol, Benzol und Ligroin, endlich aus Methylalkohol bei 55°, ist aber trotz des konstanten Schmelzpunktes nicht rein.

$C_{14}H_{14}S_2O_2$.

0,0934 g Sbst. : 0,2150 g CO_2; 0,0494 g H_2O.

I. 0,1496 g Sbst. : 0,2354 g $BaSO_4$.
II. 0,1372 g Sbst. : 0,2120 g $BaSO_4$.
III. 0,2658 g Sbst. : 0,4224 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{14} = 168	60,43%	62,78%
H_{14} = 14	5,04%	5,91%
S_2 = 64	23,02%	I. 21,60%
O_2 = 32		II. 21,20%
278		III. 21,82%.

Wahrscheinlich ist dieser Stoff mit Tolylbenzylsulfon verunreinigt und kann von dieser Verunreinigung nicht getrennt werden. Spaltungsversuche sind daher unterblieben.

Derivate der Sulfoxylsäure.

Bernthsen nennt die Säure H_2SO_2, welche bis heute in freiem Zustande unbekannt ist, Sulfoxylsäure. Sie ist als Muttersubstanz der Sulfinsäure $R \cdot SO_2H$ und der Sulfone $R \cdot SO_2 \cdot R$ anzusehen und ist der wirksame Bestandteil des Hydrosulfits.

Verbindungen der Sulfoxylsäure mit aromatischen Aldehyden.

Durch Einwirkung von Hydrosulfit auf Formaldehyd entsteht der Rongalit C. Die ersten Angaben über diese Einwirkung finden sich im engl. Patent 5867, 1903 der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst und in den Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard[1]. Auf anderem

[1] Revue générale des Mat. Col. Dezember-Heft 1904.

Wege wurde später Formaldehydsulfoxylat erhalten von Reinking, Dehnel und Labhard[1] und Bazlen[2]. Es lag nun nahe die Reaktion zwischen Hydrosulfit und Formaldehyd auch auf andere Aldehyde und Ketone auszudehnen. Das ist auch geschehen[3]. Bazlen gibt an, daß man aus Natriumhydrosulfit und Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge[4] das Benzaldehydsulfoxylat darstellen kann.

$$Na_2S_2O_4 + C_6H_5 \cdot CHO + NaOH = C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}OH \\ SO_2Na\end{matrix} + Na_2SO_3.$$

Nach Angaben dieses Autors ist es eine sehr beständige Verbindung, welche Indigolösung in der Hitze, nicht aber in der Kälte entfärbt. Leider fehlen in der von Bazlen gegebenen Vorschrift Angaben über die Konzentration der Hydrosulfitlösung. Nach vergeblichen Versuchen mit verdünnteren Lösungen, ein krystallisiertes Produkt wie Bazlen zu bekommen, wurden schließlich sehr konzentrierte Hydrosulfitlösungen zur Darstellung verwendet.

34 g Natriumhydrosulfit, rein trocken B. A. S. F., in möglichst konzentrierter, 40° warmer Lösung wurden mit 16 g Benzaldehyd und 6 g Natron bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach einiger Zeit schieden sich in der Tat, wie Bazlen angibt, aus dem Reaktionsgemisch nadelförmige Kristalle aus, die man an der Saugpumpe abfiltrierte.

Da sich nach Versuchen von Fromm und Gaupp[5] gezeigt hat, daß Rongalit, d. h. Formaldehydsulfoxylat

---

[1] Berichte 38, 1069.

[2] Berichte 38, 1063.

[3] Berichte 38, 1066. — Chem. Centr.-Bl. 1906, I. 423. — Zusatz zur Patentschrift 162875.

[4] Berichte 38, 1066.

[5] Berichte 41, 3418.

durch Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge in Benzylsulfon und Dibenzylrongalit umgewandelt wird, haben Fromm und Gaupp das Bazlensche Benzaldehydsulfoxylat auf diese Art dargestellt und ebenfalls mit Benzylchlorid und Natronlauge behandelt. Dabei erhielten sie ein Produkt von der Summenformel $C_7H_7SO_3Na$, also von der Summenformel des Benzaldehydsulfoxylats, welches sie für ganz reines Benzaldehydsulfoxylat hielten. Sie kamen deshalb zu der Ansicht, daß das Benzaldehydsulfoxylat ein gegen Benzylchlorid und Natronlauge äußerst beständiger Stoff sei. Wie bereits in einer Berichtigung[1] mitgeteilt worden ist, ist diese Ansicht irrig. Der Stoff, welchen Fromm und Gaupp durch Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge erhalten haben, ist nicht Benzaldehydsulfoxylat, sondern benzylsulfonsaures Natrium $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, eine Verbindung, deren Summenformel die gleiche ist wie die des Benzaldehydsulfoxylats. Bei der Wiederholung des von Fromm und Gaupp angestellten Versuches erhielt man in der Tat die beschriebenen schönen Kristalle von benzylsulfonsaurem Natrium.

$C_7H_7SO_3Na$.

0,0860 g Sbst. : 0,1370 g CO_2; 0,0300 g H_2O.
0,0904 g Sbst. : 0,1065 g $BaSO_4$.
0,0880 g Sbst. : 0,0314 g Na_2SO_4.

		Berechnet:	Gefunden:
C_7	= 84	43,30 %	43,44 %
H_7	= 7	3,61 %	3,90 %
S	= 32	16,49 %	16,18 %
Na	= 23	11,85 %	11,57 %
O_3	= 48		
	194		

[1] Berichte 41, 4385.

Die Identifizierung dieses Stoffes gelang dadurch, daß man ihn nach Fromm und Palma[1] mit Phosphorpentachlorid in das Benzylsulfochlorid vom Schmelzpunkt 92° und über dieses mit Anilin in das Benzylsulfonanilid vom Schmelzpunkt 103° überführen konnte.

Nun gewann man die Überzeugung, daß das Benzaldehydsulfoxylat nicht so beständig ist, wie Fromm und Gaupp angenommen haben, sondern daß es im Gegenteil äußerst unbeständig ist. Versucht man, das Rohprodukt aus Wasser umzukristallisieren, so zersetzt es sich beim Erwärmen, indem sich die Flüssigkeit stark trübt. Läßt man die abgesaugten Kristalle an der Luft oder im Exsikkator stehen, so tritt nach einiger Zeit unter heftiger Erwärmung eine völlige Zersetzung ein.

In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit dieses Stoffes schien es nicht aussichtslos, zu versuchen, das vermeintliche Benzaldehydsulfoxylat durch Phenylhydrazin zu spalten und so die Sulfoxylsäure in Freiheit oder als Salz des Phenylhydrazins zu gewinnen.

Rongalit, welcher ja als Ausgangsmaterial leichter zugänglich ist als Benzaldehydsulfoxylat, eignet sich zu diesem Versuche nicht, denn er setzt sich selbst beim Erwärmen mit einer Phenylhydrazinlösung nicht um.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine wäßrigalkoholische Lösung des rohen Benzaldehydsulfoxylats entsteht dagegen bereits in der Kälte sofort eine reichliche Abscheidung von Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°. In der Mutterlauge, die man im Vakuum eindampfte, konnte nur schwefligsaures Natrium nachgewiesen werden.

Der nach der Vorschrift von Bazlen dargestellte Stoff liefert also beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge neben flüchtigen Produkten (Benzaldehyd) nur Benzylsulfonsäure und zerfällt mit Phenylhydrazin

[1] Berichte 39, 3313.

sofort in Benzalphenylhydrazon und schwefligsaures Salz, während Rongalit von Phenylhydrazin durchaus nicht angegriffen wird. Wohnte dem Bazlenschen Stoffe nicht die Eigenschaft inne, Indigo in der Wärme zu reduzieren, so würde man zu der Meinung gedrängt werden, daß dieser Stoff lediglich Benzaldehydbisulfit ist, zumal da ein besonderer Versuch gezeigt hat, daß Benzaldehydbisulfit gegen starke Natronlauge bei 40° nicht absolut unbeständig ist.

Da man es bisher nur mit einem Rohprodukt zu tun hatte, welches sich durch Kochen mit Wasser zersetzte, wurde nach einem geeigneteren Kristallisationsmittel gesucht und ein solches in verdünntem Alkohol gefunden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, liefert das Bazlensche Produkt kleine Kristalle, die auch noch Indigo in der Hitze zu reduzieren vermögen.

I. 0,0894 g Sbst. : 0,1180 g CO_2; 0,0280 g H_2O,
II. 0,1360 g Sbst. : 0,1852 g CO_2; 0,0454 g H_2O.
0,2176 g Sbst. : 0,2320 g $BaSO_4$.
0,0894 g Sbst. : 0,0291 g Na_2SO_4.

Berechnet für:				Gefunden:
C_7 = 84	36,84 %	C_7 = 84	36,52 %	36,00 %; 37,14 %
H_9 = 9	3,94 %	H_{11} = 11	4,78 %	3,50 %; 3,73 %
S = 32	14,03 %	S = 32	13,91 %	14,64 %
Na = 23	10,08 %	Na = 23	10,00 %	10,55 %.
O_5 = 80		O_5 = 80		
228		230		

Die durch die Analyse gefundenen Werte stimmen, wie man sieht, besser für $C_7H_9SO_5Na$, das ist Benzaldehydbisulfit + H_2O, als $C_7H_{11}SO_5Na$, das ist Benzaldehydsulfoxylat + $2H_2O$. Daß Benzaldehydbisulfit mit einem Molekül Wasser kristallisiert, ist bereits von Otto angegeben. Demnach dürfte dieser Stoff lediglich Benzaldehydbisulfit + H_2O sein und die reduzierenden

Eigenschaften, welche ihm gegenüber Indigo innewohnen, müssen wohl auf eine kleine Verunreinigung, sei es von Hydrosulfit oder von dem richtigen Benzaldehydsulfoxylat, zurückgeführt werden.

Wenn aber der Stoff, welcher beim Verfahren von Bazlen auskristallisiert, Benzaldehydbisulfit ist, so entsteht die Frage nach dem Verbleib des Sulfoxylsäurerestes. Darum unternahm man es, sämtliche Produkte, welche mit Benzaldehyd und Hydrosulfit entstehen, mit Natronlauge und Benzylchlorid der Reihe nach zu prüfen. Diese Prüfung ergab folgende Resultate:

Das nach obiger Vorschrift frisch dargestellte schwer lösliche Produkt kochte man sofort mit Benzylchlorid und Natronlauge. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab nur Sulfonsäure in fast quantitativer Ausbeute.

Das Filtrat von diesem Stoff sättigte man mit Kochsalz, wobei eine reichliche Kristallabscheidung stattfand. 5 g dieses Aussalzungsproduktes wurden mit 3 g Ätznatron und 5 g Benzylchlorid gekocht. Man erhielt daraus 0,7 g Benzylsulfon und 1,8 g benzylsulfonsaures Natrium.

Das kochsalzhaltige Filtrat des ausgesalzenen Stoffes wurde mit 10 g Benzylchlorid und 7 g Natron gekocht. Man erhielt daraus 4 g Benzyldisulfid und 6 g Benzylsulfonsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man in dem ersten Produkt Benzaldehydbisulfit vor sich hatte, das glatt Benzylsulfonsäure lieferte. Der ausgesalzene Stoff ergibt wiederum hauptsächlich Benzylsulfonsäure, nebenher allerdings eine kleine Menge Benzylsulfon. Die Sulfonsäure muß wohl wieder vom Benzaldehydbisulfit abstammen. Ob das Benzylsulfon seine Entstehung der Anwesenheit geringer Mengen mit ausgesalzenen Hydrosulfits oder einer sehr kleinen Menge des Benzaldehydsulfoxylats verdankt, sei nicht entschieden.

Die letzte kochsalzhaltige Mutterlauge hat endlich

mit Benzylchlorid wiederum Benzylsulfonsäure und eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzyldisulfid geliefert. Die Benzylsulfonsäure dürfte in diesem Falle aus dem in der Mutterlauge angehäuften schwefligsauren Natrium gebildet worden sein. Das Auftreten von Benzyldisulfid beweist endlich, daß diese letzte Mutterlauge nicht unbeträchtliche Mengen von Na_2S_2 enthalten hat.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrosulfit Benzaldehydsulfoxylat nicht, oder höchstens in Spuren gebildet wird, und daß ferner durch die Gegenwart von Benzaldehyd das Hydrosulfit zum Teil zu Sulfit oxydiert, zum Teil zu Disulfid reduziert wird.

Eine ähnliche Einwirkung wie Benzaldehyd dürfte auch nach den Versuchen von Fromm und Gaupp Aceton auf das Hydrosulfit ausüben; denn aus der Lösung, welche sich bei dieser Reaktion ergeben hat, haben die genannten Autoren durch Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge gleichfalls erhebliche Mengen von Benzyldisulfid isolieren können.

So scheint es, als wenn in diesem Fall der Formaldehyd eine Sonderstellung einnähme und von allen Aldehyden und Ketonen allein leicht ein echtes Sulfoxylat lieferte.

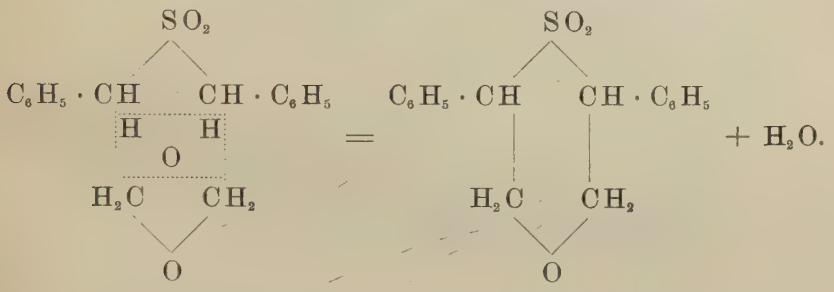
Einwirkung von Formaldehyd auf Sulfone.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen zur Ermittelung der Konstitution des Dibenzylrongalits haben Fromm und Gaupp[1] durch Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Benzylsulfon das Diformaldibenzylsulfon erhalten.

$$C_{14}H_{14}SO_2 + 2H_2CO = C_{16}H_{16}SO_3 + H_2O.$$

[1] Berichte 41, 3419.

Infolge der geringen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung ist es bisher nicht gelungen, die Konstitution des Diformaldibenzylsulfons einwandfrei aufzuklären. Auf Grund des indifferenten Verhaltens des Stoffes[1] wurde angenommen, daß eine Ringbildung stattgefunden hätte:



Man konnte versuchen, zu einer Aufklärung der Konstitution dieses Diformaldibenzylsulfons zu kommen, indem man festzustellen versuchte, wieweit sich die Reaktionen mit Formaldehyd und Alkali auf andere Sulfone anwenden lassen.

Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf p-Tolylbenzylsulfon.

Wie oben gezeigt worden ist, kann man p-Tolylsulfinsäure leichter als nach den bisher bekannten Methoden durch Spaltung des leicht zugänglichen p-toluolthiosulfonsauren Natriums erhalten. Aus p-tolylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid entsteht in äußerst glatter Reaktion Tolylbenzylsulfon.

7 g p-Tolylbenzylsulfon wurden in möglichst konzentrierter alkoholischer Lösung mit 10 ccm 40%igem Formaldehyd und 1 g Ätznatron in wäßriger Lösung zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten

[1] l. c.

des Reaktionsproduktes schieden sich kleine glänzende Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 128° zeigten.

Geringe Verunreinigungen von Tolylbenzylsulfon drücken zuweilen den Schmelzpunkt um 10—15° herab. Ist das Produkt ganz rein, so kristallisiert es in weichen langen Nadeln aus Alkohol.

$C_{16}H_{16}SO_3$.

I. 0,1136 g Sbst. : 0,2780 g CO_2; 0,0672 g H_2O.
II. 0,0914 g Sbst. : 0,2240 g CO_2; 0,0540 g H_2O.
0,1180 g Sbst. : 0,0982 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	= 192	66,66 %	66,74 %; 66,84 %
H_{16}	= 16	5,55 %	6,61 %; 6,60 %
S	= 32	11,11 %	11,42 %
O_3	= 48	—	
	288		

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz	Naphthalin	beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunktes
0,1930 g	10 g	0,500°

Molekulargewicht:

Berechnet: 288 Gefunden: 270.

Der neue Stoff möge als Diformal-p-Tolylbenzylsulfon bezeichnet werden.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 2H_2CO = C_{16}H_{16}SO_3 + H_2O.$$

Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Phenylbenzylsulfon.

Dieses Sulfon wurde nach Knoevenagel[1] aus benzolsulfinsaurem Natrium[2] und Benzylchlorid dargestellt.

10 g Phenylbenzylsulfon in 100 ccm Alkohol wurden mit 10 ccm 40%igem Formaldehyd und 5 ccm doppelt normaler Natronlauge zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schied sich etwa die Hälfte des angewandten Sulfons unverändert in langen Kristallen ab.

$C_{13}H_{12}SO_2$.

0,1164 g Sbst. : 0,2874 g CO_2; 0,0560 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	= 156	67,00%	67,34%
H_{12}	= 12	5,17%	5,38%.
S	= 32		
O_2	= 32		
	232		

Aus der Mutterlauge des Phenylbenzylsulfons konnte ein Formaldehydkondensationsprodukt isoliert werden, jedoch war es sehr schwierig, dieses ganz rein zu erhalten, da fast stets unverändertes Sulfon beigemengt ist, von welchem die Trennung durch Kristallisation nicht gelingt. Fast rein erhält man den neuen Stoff, wenn man die Mutterlauge vorsichtig mit Wasser versetzt, bis gerade eine bleibende Trübung eintritt. Kühlt man dann in Eis ab, so scheidet sich ein Kristallbrei ab, den man absaugt und vier- bis fünfmal aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man bekommt schließlich schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Fällt

[1] Berichte 21, 1349.

[2] Berichte 41, 3318.

man die Mutterlauge noch einmal mit Wasser, so scheidet sich fast nur unverändertes Sulfon aus. Die Ausbeute ist also sehr gering. Die Analyse der neuen Verbindung ergab folgende Werte:

$C_{15}H_{14}SO_3$.

I. 0,1110 g Sbst. : 0,2640 g CO_2; 0,0615 g H_2O.
II. 0,1346 g Sbst. : 0,3250 g CO_2; 0,0702 g H_2O.
0,1094 g Sbst. : 0,0910 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	= 180	65,70 %	64,87 %; 65,85 %
H_{14}	= 14	5,11 %	6,19 %; 5,83 %
S	= 32	11,67 %	11,42 %.
O_3	= 48		
	274		

Der neue Stoff möge Diformalphenylbenzylsulfon genannt werden.

Einwirkung von Formaldehyd auf Benzylmethylsulfon.

Dieses Sulfon wurde folgendermaßen dargestellt. Benzylmerkaptan wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl in alkalisch-alkoholischer Lösung am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht. Beim Erkalten kristallisierte Benzylmethylsulfid aus. Dieses Sulfid oxydierte man unter Kühlung mit 5 %iger Permanganatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure zum Sulfon. Nachdem die violette Farbe des Permanganats nicht mehr verschwand, wurde schweflige Säure eingeleitet, bis aller Braunstein gelöst war. Das Sulfon ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich und fällt direkt aus. Aus Alkohol oder Wasser kristallisiert es in langen weißen

Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Derselbe Stoff ist auf anderem Wege aus benzylsulfinsaurem Natrium und Jodmethyl von Fromm und Palma[1] erhalten worden.

$C_8H_{10}SO_2$.

0,1140 g Sbst. : 0,1570 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_8	= 96		
H_{10}	= 10		
S	= 32	18,82%	18,91%
O_2	= 32		
	170		

3 g dieses Sulfons wurden mit 6 ccm Formaldehyd und 1 g Alkali stundenlang gekocht, ohne daß eine Kondensation mit Formaldehyd stattfand. Man erhielt das Ausgangsmaterial so gut wie vollständig wieder zurück.

Einwirkung von Formaldehyd auf Tolylmethylsulfon.

Das Sulfon wurde nach Angaben von Otto[2] dargestellt. 5 g Tolylmethylsulfon wurden mit 5 ccm 40%igem Formaldehyd und 2 g Ätznatron in konzentrierter alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich blättchenförmige Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 88° des Ausgangsmaterials zeigten.

$C_8H_{10}SO_2$.

II. 0,1528 g Sbst. : 0,3144 g CO_2; 0,0830 g H_2O.
0,1480 g Sbst. : 0,2070 g $BaSO_4$.

[1] Berichte 39, 3320.
[2] Berichte 18, 161.

		Berechnet:	Gefunden:
C_8	= 96	56,46 %	56,12 %
H_{10}	= 10	5,88 %	6,07 %
S	= 32	18,80 %	19,20 %
O_2	= 32		
	170		

Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Tolylphenylsulfon.

Das Sulfon wurde dargestellt nach den Angaben von Newell[1].

5 g dieses Sulfons wurden mit 8 ccm Formaldehyd und 2 g Natron zwei Stunden gekocht. Der nach dem Abkühlen erhaltene Stoff erwies sich nach dem Umkristallisieren als unverändertes Tolylphenylsulfon.

Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Sulfonal und Äthylidendiäthylsulfon.

Das Sulfonal wurde unverändert quantitativ zurückerhalten.

Das Äthylidendiäthylsulfon wurde nur zu einem kleinen Teil unverändert zurückerhalten. Nebenher entstehen einige Produkte in so geringen Mengen, daß deren Untersuchung bisher noch nicht durchgeführt werden konnte. Es scheint indessen, daß die gesuchte Diformalverbindung dabei nicht entstanden ist.

Die Untersuchung der Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf nitrierte Sulfone (p-p-Dinitrodiphenylsulfon[2], p-Nitrophenylbenzylsulfon) mußte abgebrochen werden, da es sich ergab, daß diese Sulfone durch Al-

[1] American chemical Journal 20, 304.
[2] Wittmann, Berichte 41, 2269.

kali allein tiefgehend gespalten wurden. Über die Einwirkung von Alkali auf p-Nitrophenylbenzylsulfon wird weiter unten berichtet werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß nicht nur Dibenzylsulfon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, sondern auch das Tolylbenzylsulfon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und das Phenylbenzylsulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ mit Formaldehyd und Alkali kondensiert werden können. Alle diese Sulfone werden derartig gleichmäßig kondensiert, daß zwei Moleküle Formaldehyd aufgenommen werden und ein Molekül Wasser abgespalten wird. Allein aus dieser Tatsache ergibt sich, daß zu dieser Kondensation nicht alle beide Benzylreste des Dibenzylsulfons notwendig sind. Daß aber ein Benzylrest im Sulfon zum Zustandekommen unserer Reaktion unerläßlich ist, ergibt sich ferner daraus, daß alle Sulfone, welche diesen Benzylrest nicht enthalten, der Kondensation auch nicht unterliegen. Das Verhalten des Benzylmethylsulfons, welches sich gleichfalls nicht kondensieren läßt, zeigt endlich, daß ein Benzylrest allein zum Zustandekommen der Reaktion nicht ausreicht. Die Kondensation mit Formaldehyd und Alkali tritt also augenscheinlich nur dann ein, wenn ein Sulfon einen Benzylrest und einen anderen aromatischen Rest enthält.

Die Diformalsulfone sind nun außerordentlich beständige Stoffe, wie folgende Versuche zeigen.

Diformal-p-Tolylbenzylsulfon ist gegen Permanganat auch bei Siedehitze beständig. Es wird durch Chromsäure in siedender Eisessiglösung nicht angegriffen. Es läßt sich weder benzoylieren noch acetylieren und liefert mit Phenylhydrazin auch kein Hydrazon. Es gelingt nicht, durch stundenlanges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 120° dasselbe zu spalten. Phosphorpentachlorid verändert die Diformalverbindung auch beim Kochen nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich auf, wird jedoch auch bei längerem

Kochen nicht zerstört, da man sie durch Wasser wieder unverändert ausfällen kann.

Das Diformaldibenzylsulfon verändert sich nicht durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure, ebensowenig durch Schmelzen mit Ätzkali. Bei der trockenen Destillation destilliert es unzersetzt, es tritt nur dabei ein leichter, an Rosen erinnernder Geruch auf. Bei kräftiger Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160° erhält man nach sechs Stunden ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, die zwischen 140—160° überdestillieren. Von einer Identifizierung der Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich aus Toluol und Dibenzyl bestanden, wurde Abstand genommen, da man durch ihr Vorhandensein einen Schluß auf die Konstitution der Diformalsulfone doch nicht ziehen konnte.

Durch Brom in Chloroformlösung wurden die Diformalsulfone weder beim Stehen im Sonnenlicht noch nach stundenlangem Kochen angegriffen. Bromlauge verändert sie nicht.

Auf folgendem Wege gelang es jedoch, ein Bromierungsprodukt zu isolieren. Man löste einige Gramm des Diformaldibenzylsulfons in elementarem Brom auf, fügte Wasser hinzu und ließ einen Tag lang im direkten Sonnenlicht stehen. Nachdem man alsdann mit schwefliger Säure das Brom entfernt hatte, konnte man durch fraktionierte Kristallisation einen in Alkohol sehr schwer löslichen Stoff isolieren, der in schneeweißen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 264° kristallisierte. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn man das Bromierungsprodukt erst zwei- bis dreimal aus Alkohol und dann aus Benzol umkristallisiert. Aus den Benzolmutterlaugen kann man durch Ligroin eine weitere Menge ausfällen. Trotzdem sehr häufig umkristallisiert worden war, ist das Produkt nicht rein.

Folgendermaßen gelang es jedoch, ein reines Produkt zu isolieren. Man löst das Diformaldibenzylsulfon

in elementarem Brom auf und erwärmt vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Das zähflüssige Reaktionsprodukt gießt man in eine Schale und verdampft das Brom, worauf man noch zweimal mit Chloroform verrührt und zur Trockene dampft. Der Rückstand wird unter Erwärmen in Chloroform gelöst und nach dem Erkalten mit dem gleichen Quantum Alkohol gefällt. Man kühlt in Eiswasser und saugt ab. Aus dem Filtrat kann man durch weiteren Alkoholzusatz noch eine Fällung erhalten, jedoch besteht diese aus einem kaum trennbaren Gemenge verschiedener Substanzen, nicht aber aus der der ersten, und ist daher nicht mit dem zuerst gefällten Stoff zu verarbeiten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und dann aus Benzol erhält man schließlich ein Produkt vom Schmelzpunkt 280°.

$C_{16}H_{14}SO_3Br_2$.

0,1310 g Sbst. : 0,2040 g CO_2; 0,0460 g H_2O.
I. 0,1254 g Sbst. : 0,0680 g $BaSO_4$; 0,1094 g AgBr.
II. 0,0680 g Sbst. : 0,0342 g $BaSO_4$; 0,0574 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_{16} = 192$	43,04 %	42,47 %
$H_{14} = 14$	3,14 %	3,92 %
$S = 32$	7,17 %	7,44 %; 6,90 %
$Br_2 = 160$	35,88 %	37,12 %; 35,92 %.
$O_3 = 48$		
446		

Der Stoff möge Diformaldibenzyldibromsulfon genannt werden.

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz	Naphthalin	beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunktes
0,1600 g	10 g	0,290°
		0,290°.

Molekulargewicht:

Berechnet: 446 Gefunden: 386.

Es ist nicht gelungen, in dem Bromierungsprodukt das Brom durch Wasserstoff in statu nascendi zu ersetzen und so das ursprüngliche Sulfon wieder zu erhalten.

Durch Alkali findet eine Spaltung dieses Dibromids statt, jedoch war die erhaltene Menge des Dibromids stets so klein, daß von einer Untersuchung und Identifizierung der Spaltungsprodukte Abstand genommen werden mußte.

Die außerordentliche Beständigkeit dieser Diformalverbindungen legt den Schluß nahe, den Fromm und Gaupp bereits einmal gezogen haben, nämlich, daß durch die Einwirkung von Formaldehyd ein neuer Ring mit ätherartig gebundenem Sauerstoff entstanden sein dürfte. Es wird indessen noch weiterer eingehender Studien bedürfen, um die Konstitution dieses neuen Ringes zu erforschen.

Spaltung des p-Nitrophenylbenzylsulfons durch Alkali.

Wie bereits oben erwähnt, mißlingen Versuche, p-p-Dinitrodiphenylsulfon und p-Nitrophenylbenzylsulfon mit Formaldehyd und Alkali zu kondensieren, weil jene nitrierten Sulfone durch Alkali allein bereits gespalten werden. Eine weitere Reihe von Versuchen, bei welchen man das Alkali durch Calciumkarbonat, durch Piperidin, durch Anilin und zuletzt sogar durch Eisessig ersetzte, ergaben gleichfalls negative Resultate, weil in diesen Fällen weder eine Kondensation noch eine Spaltung eintrat.

Um den Verlauf der Alkalispaltung eines nitrierten Sulfons näher kennen zu lernen, wurde p-Nitrophenylbenzylsulfon mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit unter Rückfluß gekocht. Ehe noch alles Sulfon in

Lösung gegangen ist, scheidet sich bereits ein in Alkohol unlöslicher Rückstand ab, von dem heiß abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein Öl überging, das beim Abkühlen erstarrte und aus Alkohol in glänzenden Blättchen kristallisierte. Der Stoff ist Stilben $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Er wurde dadurch identifiziert, daß er beim Eintropfen von Brom in die eiskalte ätherische Lösung Stilbendibromid (Schmelzpunkt 234°) lieferte. Der Destillationsrückstand, der aus einer wäßrigen Flüssigkeit und einer dunkelbraunen Schmiere bestand, wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Blutkohle gekocht und nach dem Filtrieren auf die Hälfte eingedampft. Bei längerem Stehen im Eisschrank kristallisierten lange Nadeln vom Schmelzpunkt 114° von p-Nitrophenol aus.

$C_6H_5NO_3$.

0,1030 g Sbst. : 0,1936 g CO_2; 0,0370 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_6 = 72$	51,80 %	51,26 %
$H_5 = 5$	3,60 %	4,01 %.
$N = 14$		
$O_3 = 48$		
139		

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein anorganisches Salz in Lösung ging. Man saugt ab und kristallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol um. Beim Abkühlen scheiden sich kleine braune, glänzende Blättchen ab, welche bei 322° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werte:

$C_{38}H_{30}S_3N_4O_7$.

I. 0,094 g Sbst. : 0,212 g CO_2; 0,0426 g H_2O.
II. 0,1160 g Sbst. : 0,2591 g CO_2; 0,0430 g H_2O.

I. 0,1234 g Sbst. : 0,1130 g $BaSO_4$.
II. 0,0910 g Sbst. : 0,0844 g $BaSO_4$.

I. 0,1490 g Sbst.	II. 0,1080 g Sbst.
N = 10,4 ccm	N = 6,6 ccm
t = 25°	t = 26°
b = 746 mm	b = 746 mm.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{38}	= 456	60,80%	61,51%; 60,91%
H_{30}	= 30	4,00%	5,07%; 4,15%
S_3	= 96	12,80%	12,57%; 12,74%
N_4	= 56	7,47%	7,58%; 6,64%.
O_7	= 112		
	750		

Von einer Molekulargewichtsbestimmung mußte abgesehen werden, da der Stoff in Eisessig und Naphthalin unlöslich war.

Demnach zerfällt p-Nitrophenylbenzylsulfon in Stilben, p-Nitrophenol und eine komplizierte schwefelhaltige organische Verbindung, deren Konstitution erst ermittelt werden muß.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Fromm im hiesigen Universitätslaboratorium der philosophischen Fakultät im W.-S. 1908/09 begonnen und im S.-S. 1909 beendigt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Fromm, meinen verbindlichsten Dank zu sagen für die mir stets gerne gewährte Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit. Auch Herrn Professor Dr. L. Gattermann bin ich für seine freundlichen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Freiburg i. B., August 1909.